

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-165418

(43)Date of publication of application : 08.07.1988

(51)Int.Cl.

C08F299/00  
C09J 3/14

(21)Application number : 61-312593

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1986

(72)Inventor : TAKAHASHI SHIN  
KIMURA KAORU

## (54) ADHESIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled photocurable anaerobic adhesive of high cure rate leading to high productivity, outstanding in bond strength, comprising a special modified urethane prepolymer, acrylic ester compound, organic peroxide and photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: The objective adhesive can be obtained by blending (A) a (meth) acryloyloxy-contg. polycarbonatediol-modified urethane prepolymer prepared by reaction between (i) a OH group-contg. (meth)acrylate, (ii) an organic polyisocyanate and (iii) a polycarbonatediol and/or (B) a second (meth) acryloyloxy-contg. polycarbonatediol-modified urethane prepolymer prepared by reaction between the components (i)W(iii) and (iv) a polyol, (C) a (meth) acrylic ester compound other than the component (i) [pref., 2-hydroxyethyl (meth)acrylate], (D) an organic peroxide, and (E) a photopolymerization initiator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAGE BLANK (USPTO)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-165418

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 299/00  
C 09 J 3/14

識別記号

MRW  
JDK

庁内整理番号

7445-4J  
6681-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭61-312593

⑰ 出 願 昭61(1986)12月27日

⑱ 発 明 者 高 橋 伸 愛知県名古屋市中区船見町1-1 東亜合成化学工業株式  
会社研究所内⑲ 発 明 者 木 村 馨 愛知県名古屋市中区船見町1-1 東亜合成化学工業株式  
会社研究所内⑳ 出 願 人 東亜合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 宇佐見 忠男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

接着剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)と、有機ポリイソシアネート(B)と、ポリカーボネートジオール(C)との反応物である(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(I)の一種または二種以上および/または、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)と、有機ポリイソシアネート(B)と、ポリカーボネートジオール(C)と、ポリオール(D)との反応生成物である(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(II)の一種または二種以上と、上記(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(I)および(II)以外の(メタ)アクリル酸エステル系化合物(III)の一

種または二種以上と、有機過酸化物(IV)と、光重合開始剤(V)とからなる接着剤組成物

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属部品の接着、密封シール、ボルト等の締結材のゆるみ止め、あるいは嵌合部の固定等に使用される光硬化型嫌気性の接着剤組成物に関するものである。

(発明の背景)

光硬化型嫌気性の接着剤組成物とは空気または酸素に接しかつ光から遮断されている間は硬化せず長期間安定であるが、例えば隣接する二つの部材面の間に挟んで空気を遮断し、かつ一般的には紫外線のような光を照射することによって容易に重合硬化する特性を有する硬化性接着剤組成物である。

この種の接着剤組成物としては嫌気性条件下あるいは光照射下において速やかに硬化すること、および耐熱強さや耐溶剤強さが大なることが要求されることは言うまでもない。

## 〔従来の技術〕

この種の接着剤組成物として従来から知られているのはラジカル重合可能な(メタ)アクリル酸エステル単量体を主成分とする組成物に重合開始剤として有機過酸化物および光重合開始剤を配合したものである。

このような接着剤組成物は酸剤と接触している好気的条件下においては重合を禁止されているが、使用に際して被接着材である二つの部材面に塗布し挟むことにより空気を遮断し嫌氣的条件下に置けば重合を開始し、かつ外周の酸剤と接している部分は紫外線を照射して硬化させようとするものである。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら上記従来の接着剤組成物は硬化後の物性が硬く脆いために充分な大きさの衝撃強さや剝離接着強さを得ることが出来ないと云う問題があった。

上記接着剤組成物の硬化物の硬く脆い物性を改良するために若干の可撓性を有する硬化物を与え

たは二種以上と、有機過酸化物(IV)と、光重合開始剤(V)とからなる接着剤組成物を提供するものである。

上記(メタ)アクリレート(A)とはアクリレートおよびメタクリレートを總称し、上記ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(I)とは(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマーを總称するものであり、また(メタ)アクリル酸エステル系化合物(II)とは後記する(メタ)アクリル酸エステル系化合物(I)~(11)からなる群からえられた一種または二種以上の(メタ)アクリル酸エステル系化合物のことである。

以下に本発明の接着剤組成物を構成する各成分の詳細について説明する。

〈ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(I)〉

上記ウレタンプレポリマー(I)は水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)と有機ポリイソシアネート(B)と、ポリカーボネートジオール

る接着剤組成物も従来提供されてはいるが嫌氣的条件下あるいは光照射下における硬化速度が遅く実用化に際して大きな問題となっている

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記問題を解決する手段として、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)と、有機ポリイソシアネート(B)と、ポリカーボネートジオール(C)との反応物である(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(I)の一種または二種以上および/または、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)と、有機ポリイソシアネート(B)と、ポリカーボネートジオール(C)と、ポリオール(D)との反応生成物である(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(II)の一種または二種以上と、上記(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(I)および(II)以外の(メタ)アクリル酸エステル系化合物(III)の一種ま

(C)との反応物である。

上記合成原料(A)、(B)、(C)の具体例を挙げると以下のごとくである。

## 〔水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)〕

水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)の具体例は2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、および2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレートなどである。

## 〔有機ポリイソシアネート(B)〕

有機ポリイソシアネート(B)の具体例は、トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアジンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、p-フェニレ

ンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、オクタデカメチレンジイソシアネート、2-クロロプロパンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、および1,4,3-ヘプテンジイソシアネートなどのとき低分子量有機ポリイソシアネート、過剰量のこれら低分子量有機ポリイソシアネートを、既に知られているように、第一級アミン、第二級アミン、または多価アルコール例えばグリセロール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンテトラオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ビスフェノールAに酸化エチ

レン、および/または酸化プロピレンを付加して得られるエーテル型グリコールのような多価アルコールと反応させて得られる高分子量有機ポリイソシアネートがある。

本発明において特に好適な有機ポリイソシアネートはトルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートである。

#### 〔ポリカーボネートジオール (C) 〕

ポリカーボネートジオールは、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキレン基、および/または  $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、および/または  $C_6 \sim C_{12}$  の芳香族系炭化水素基、および/または  $C_6 \sim C_{12}$  シクロパラフィン系炭化水素基を有する炭酸エステルと  $C_1 \sim C_{12}$  のアルキレン基、および/または  $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、および/または  $C_6 \sim C_{12}$  の芳香族系炭化水素基、および/または  $C_6 \sim C_{12}$  シクロパラフィン系炭化水素基を有するジオールを反応させることによって得られる。

炭酸エステルの具体例はエチレンカーボネート、

ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、およびジシクロヘキシルカーボネート等があげられる。

また、ジオールの具体例は、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリカプロラクトンジオール、トリメチルヘキサジオール、および1,4-ブタンジオール等があげられる。

本発明のポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー (I) の特に適した製法は、所定量の有機ポリイソシアネート (B) とポリカーボネートジオール (C) とをまず反応させて、未反応のイソシアネート基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー (E) を製造し、次いで該ウレタンプレポリマー (E) と所定量の水酸基を有する(メタ)アクリレート (A) とを反応させる方法である。



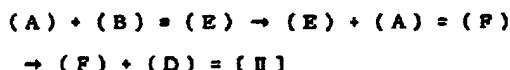
ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー (I) 製造時の反応温度は120℃以下とすることが望ましく、その反応温度より高温に過ぎると反応生成物の増粘あるいは、反応時におけるゲル化の原因になる。反応温度がひく過ぎると反応物の粘度が高くなり、未反応原料の分散・混合が不十分になって円滑な反応が難しくなるため、50℃～120℃更に望ましくは55℃～100℃で行なうことが好ましい。ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー (I) の合成は、各段階とも基-NCOが関与し、その消費を伴うものであり、基-NCOは赤外吸収スペクトル分析をすると、 $2250\text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収を示すため、反応の進行状態は、反応物中の基-NCOについて赤外吸収スペクトル分析を行い、吸収特性の強度変化からその消費量を追跡することによって容易に確認することができ、基-NCOの消費が停止したときをそれぞれの反応段階の終点とすれば良い。又、反応を円滑に進行させる為の触

媒としては、トリエチレンジアミン等の第三級アミン、ジラウリル酸ジブチルスズ等のスズをはじめとする金属化合物が挙げられる。反応速度を調整するのには、後者のジラウリル酸ジブチルスズが好ましく、その添加量は反応物100重量部に対して50~2000ppmが好ましく、更に好ましくは反応物100重量部に対して100~1500ppmである。又、ラジカル重合禁止剤としてハイドロキノノンモノメチルエーテル、およびフェノチアジン等を反応条件に合わせて適量添加してもよい。更に反応物の粘度が高くなり過ぎる場合、トルエン、アセトン等の活性水素基を有しない有機溶剤、あるいは活性水素基を有しない(メタ)アクリレートに反応希釈剤として使用してもよい。

〈ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔II〕〉

上記ウレタンプレポリマー〔II〕は水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)と、有機ポリイソシアネート(B)と、ポリカーボネートジオール(C)と、ポリオール(D)との反応物である。

本発明のポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔II〕の特に適した製法は、所定量の有機ポリイソシアネート(B)とポリカーボネートジオール(C)とをまず反応させて、未反応のイソシアネート基を有するポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー(E)を製造し、次いで該ウレタンプレポリマー(E)と所定量の水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)とを反応させて未反応のイソシアネート基を有する(メタ)アクリロイルオキシ化合物(F)を製造し、更に該(メタ)アクリロイルオキシ化合物と所定量のポリオール(D)とを反応させる方法である。



上記製法における反応条件はウレタンプレポリマー〔I〕の場合と同一である。  
 〈(メタ)アクリル酸エステル系化合物〔III〕〉

上記配合原料(A)、(B)、(C)は上記ウレタンプレポリマー〔I〕と同様であり、ポリオール(D)の具体例を挙げれば以下のごとくである。

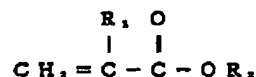
〔ポリオール(D)〕

ポリオール(D)の具体例は、ジオールとしては1, 6-ヘキサングジオール、1, 4-シクロヘキサングメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタングジオール、1, 5-ペンタングジオール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリカプロラクトングジオール、トリメチルヘキサングジオール、および1, 4-ブタングジオール等があり、又三価以上のポリオールとしては、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ポリオキシエチレンテトラオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、グリセリン、及びポリリン酸等がある。

上記(メタ)アクリル酸エステル系化合物〔III〕とは上記ウレタンプレポリマー〔I〕および〔II〕以外の(メタ)アクリル酸エステル系化合物を云い、本発明の接着剤の凝集力と界面接着力とを向上せしめるものであり、例えば下記の(メタ)アクリル酸エステル系化合物(1)~(11)からなる群から選ばれた一種または二種以上の(メタ)アクリル酸エステル系化合物があげられる。

〔(メタ)アクリル酸エステル系化合物(1)〕

(メタ)アクリル酸エステル系化合物(1)は下記の一般式を有する。



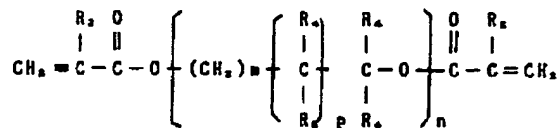
式中R<sub>1</sub>は水素または-CH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>は炭素数2~4の直鎖もしくは分枝アルキル基の任意の個所の水素の一価または二価以上を-OHおよび/またはハロゲンで置換した置換アルキル基を

示す。

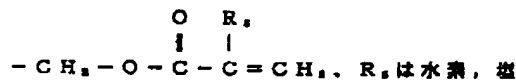
上記(メタ)アクリレート(1)は、具体的には2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(2)]

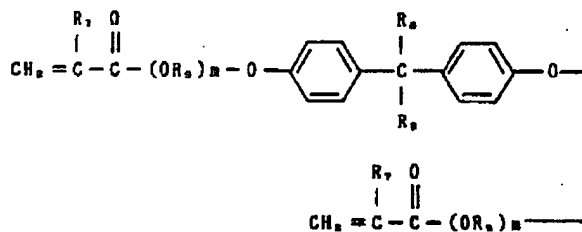
(メタ)アクリル酸エステル系化合物(2)は下記の一般式を有する。



式中 $\text{R}_1$ は水素または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2$ は水素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、または



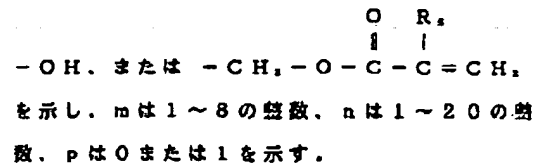
(メタ)アクリル酸エステル系化合物(3)は下記の一般式を有する。



式中 $\text{R}_1$ は水素または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2$ は水素または炭素数1~4の直鎖または分枝アルキル基、 $\text{R}_3$ は炭素数 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の直鎖または分枝アルキル基を示し、 $m$ は1~10の整数を示す。

上記(メタ)アクリレート(3)は具体的には、2,2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシトリエトキシフェニル)ブ

タン、 $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{R}_4$ は水素、



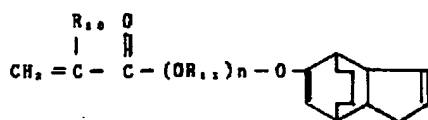
上記(メタ)アクリレート(2)は具体的には、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジグリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジグリセロールテトラ(メタ)アクリレートなどがあげられる。

[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(3)]

ロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシヘキサエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシヘプタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシオクタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシジプロボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシトリプロボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシジブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシオクタブトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)-2-(4-メタクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2-(4-アクリロキシジプロボキシフェニル)-2-(4-アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン等である。

[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(4)]

(メタ)アクリル酸エステル系化合物(4)は下記の一般式を有する。

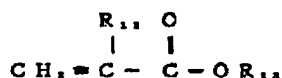


式中 $\text{R}_{10}$ は水素または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_{11}$ は水素または炭素数1~4の直鎖または分枝アルキル基を示し、 $n$ は0または1~10の整数を示す。

上記(メタ)アクリレート(4)は具体的には、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシメチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシプロピル(メタ)アクリレート等である。

[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(5)]

(メタ)アクリル酸エステル系化合物(5)は下記の一般式を有する。



式中 $\text{R}_{12}$ は水素または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_{13}$ は炭素数3または4の直鎖または分枝アルキル基の任意の個所の水素を $-\text{OH}$ で置換した置換アルキレン基、 $\text{R}_{14}$ は炭素数1~18の直鎖または分枝アルキル基を示す。

上記(メタ)アクリレート(6)は具体的には、2-ヒドロキシ-3-フェキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキサノキシ-β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフロキシ-β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ノニルオキシ-β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(7)]

(メタ)アクリル酸エステル系化合物(7)は下記の一般式を有する。

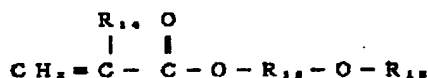


式中 $\text{R}_{15}$ は水素または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_{16}$ は水素または炭素数1~18の直鎖または分枝アルキル基、あるいは炭素数5~20の環状アルキル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、またはこれらの基を有する炭素数5~20の直鎖または分枝アルキル基を示す。

上記(メタ)アクリレート(5)は具体的には、メタクリル酸、アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(6)]

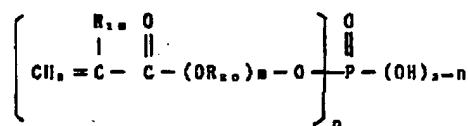
(メタ)アクリル酸エステル系化合物(6)は下記の一般式を有する。



式中 $\text{R}_{17}$ は水素または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_{18}$ は炭素数1~20の直鎖または分枝アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは直鎖または分枝アルコキシアルキル基を示す。

上記(メタ)アクリレート(7)は具体的には、メトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、エトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、ヘプトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、イソプロポキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

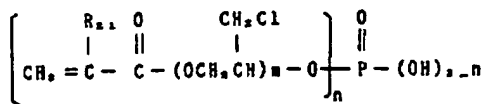
[(メタ)アクリル酸エステル系化合物(8)]



式中  $R_{21}$  は水素または  $-CH_3$ 、 $R_{22}$  は炭素数 2～4 の直鎖または分枝アルキレン基を示し、 $m$  は 1～10 の整数、 $n$  は 1 または 2 である。

〔(メタ) アクリル酸エステル系化合物 (9)〕

(メタ) アクリル酸エステル系化合物 (9) は下記的一般式を有する。



式中  $R_{21}$  は水素または  $-CH_3$ 、 $m$  は 1～10 の整数、 $n$  は 1 または 2 である。

上記 (メタ) アクリレート (8) および (9) は具体的には、アシッドホスホキシエチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピル (メタ) アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル (メタ) アクリレート等が

挙げられる。

〔(メタ) アクリル酸エステル系化合物 (10)〕

水酸基を有する (メタ) アクリレート (A) と、有機ポリイソシアネート (B) との反応生成物である。

〔(メタ) アクリル酸エステル系化合物 (11)〕

水酸基を有する (メタ) アクリレート (A) と、有機ポリイソシアネート (B) と、三価以上のポリオールおよび/またはジオール (D) との反応生成物である。

上記 (メタ) アクリル酸エステル系化合物 (10) および (11) における水酸基を有する (メタ) アクリレート (A)、有機ポリイソシアネート (B) ポリオール (D) はウレタンプレポリマー〔I〕および〔II〕の原料と同一のものである。

上記 (メタ) アクリル酸エステル系化合物 (1)～(11) の中、本発明の接着剤として最も好ましい化合物は下記の通りである。

(1) : 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート

#### ンとの反応生成物

〔有機過酸化物 (IV)〕

本発明において組成物に配合されるべき有機過酸化物 (IV) を具体的に例示すると、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、ターシャリブチルパーオキシベンゾエート、ジソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、及びジクミルパーオキシド等が挙げられる。その種類及びその添加量は既に良く知られているように重合開始剤としてはたまたま、組成物に燃焼硬化性を与えるに十分な触媒量論的な量であればよく、一般に常用されている量とすれば足りる。

〔光重合開始剤 (V)〕

本発明において組成物に配合されるべき光重合開始剤 (V) を具体的に例示すると、ベンジル、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2-クロロチオキシサントン、2,4-ジエチルチオキシサ

- (2) : トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート
- (3) : 2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン
- (4) : ジシクロペンチニル (メタ) アクリレート
- (5) : メチル (メタ) アクリレート
- (6) : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート
- (7) : エトキシカルボニルメチル (メタ) アクリレート
- (8) : アシッドホスホオキシプロピル (メタ) アクリレート
- (9) : 3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピル (メタ) アクリレート
- (10) : 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと、ビスフェノール A エチレンオキシドのトリレンジイソシアネート反応性物との反応生成物
- (11) : (10) の 2 成分とトリメチロールプロパ

ントン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチル、メチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、アントラキノン、及び3, 3', 4, 4'-テトラ- (ターシャリーブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン等が挙げられる。

以上に述べた各成分の配合比率は下記の通りである。

ポリカーボネートジオール炭性ウレタンプレポリマー〔I〕および/または〔II〕は本発明の接着剤組成物100重量部中10~80重量部が好ましく、更に好ましくは20~65重量部である。

〔メタ〕アクリル酸エステル系化合物〔III〕は本発明の接着剤組成物100重量部中20~80重量部が好ましく、更に好ましくは35~60重量部である。

光重合開始剤〔V〕は本発明の接着剤組成物

100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~10重量部である。

#### 〔所要添加成分〕

本発明の組成物には以上に述べた各成分の他に、種々の目的で各種物質が添加されてもよい。例えば、適当量の重合促進剤を添加混合してもよく、重合促進剤としては例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、サッカリン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン等が用いられ、その添加量は重合促進剤の種類等によって異なり、一概にいえないが、一例を示すと、〔〔メタ〕アクリル酸エステル系化合物〔III〕〕100重量部に対して、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン0.1~5重量部、サッカリン0.1~3重量部、トリエチルアミン0.1~1重量部が好ましい。

更に、安定性を向上させる目的でシュウ酸、ジニトロソレゾルシノール、およびキノロン類を、着色の目的で染料や顔料を、チクソトロピー性付与の目的でシリカ等のチクソトロピー化剤を、増粘や増量の目的でアクリル樹脂、ウレタン樹脂、エ

ポキシ樹脂、シリカ、等をそれぞれ配合することができる。

本発明にかかる接着剤組成物の調整は、以上述べた様な成分を常温、または加熱下で混合溶解することによって容易に行なえる。

#### 〔硬化手段〕

本発明にかかる接着剤組成物は、従来の光硬化型炭気性接着剤組成物と同様に使用することができる。

#### 〔光硬化〕

光硬化型炭気性接着剤組成物に対して、紫外光を照射することによって、容易に重合硬化が達成できる。

#### 〔一液炭気硬化〕

被着材料が金属の場合、調接する被着材二面間に本発明の光硬化型炭気性接着剤組成物を挟み、空気を遮断することによって、容易に重合硬化が達成できる。

#### 〔硬化促進用プライマー併用炭気硬化〕

接着速度を数秒~数分に速めたい場合、あるいは

はプラスチックやセラミックを接着したい場合、片方の被着材に硬化促進用プライマーを塗布し、もう片方の被着材に本発明の光硬化型炭気性接着剤組成物を塗布し、双方を張り合わせ、空気を遮断することによって、容易に重合硬化が達成できる。この場合に用いられる硬化促進用プライマーとは、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、および特公昭53-24231号公報に記載されている金属有機酸塩、ジメチルパラトルイジン、ジメチルアニリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の第三級アミン、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等のチオアミド化合物が挙げられる。

#### 実施例1

反応器に有機ポリイソシアネート〔B〕としてトルエンジイソシアネートを約12.7重量部、及びジラウリル酸ジブチルスズを約200ppm入れ、反応温度を約70℃に維持しながら、ポリカーボネートジオール〔C〕として分子量約2000のポリカーボネートジオール〔東重合化成

学工業(株)製:エチレンカーボネートと 1,6-ヘキサンジオールの反応物) 約 77.8 重量部を攪拌下で徐々に加え約 1 時間攪拌して反応させた後、ジラウリル酸ジブチルスズを約 200 ppm 加え更に、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)として2-ヒドロキシエチルメタクリレート約 9.5 重量部を攪拌下でかつ反応温度を 70℃に維持しながら徐々に加えて反応させ、赤外吸収スペクトルで反応液を分析して、基-NCOの特性吸収(2250 $\text{cm}^{-1}$ 付近)が消失するのが確認されるまで反応を継続した。

その結果常温でゴム状の固形物のポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔I〕が 100 重量部得られた。また、該ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔I〕を赤外吸収スペクトルで分析した結果、次の主要ピークが確認できた。

-NHCOO-の吸収;

1520~1550 $\text{cm}^{-1}$ , 1720~1740 $\text{cm}^{-1}$

CH<sub>2</sub>=C-COO-の吸収; 930~960 $\text{cm}^{-1}$

消失するのが確認されるまで反応を継続した。

その結果常温でゴム状の固形物のポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔II〕が 100 重量部得られた。また、該ポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔II〕を赤外吸収スペクトルで分析した結果、次の主要ピークが確認できた。

-NHCOO-の吸収;

1520~1550 $\text{cm}^{-1}$ , 1720~1740 $\text{cm}^{-1}$

CH<sub>2</sub>=C-COO-の吸収; 930~960 $\text{cm}^{-1}$

### 実施例 3

実施例 1~2 で得たポリカーボネートジオール変性ウレタンプレポリマー〔I〕,〔II〕を用いて、第 1 表に示す組成の光硬化型嫌気性接着剤組成物 No. 1~No. 6 を調製した。嫌気硬化接着性能は、炭素鋼製被着材を使用し、片方の被着材に硬化促進用プライマー(東亜合成化学工業(株)製:AT. Quokka V3)を塗布し、

### 実施例 2

反応器に有機ポリイソシアネート(B)としてトルエンジイソシアネートを約 13.1 重量部、およびジラウリル酸ジブチルスズを約 200 ppm 入れ、反応温度を約 70℃に維持しながら、ポリカーボネートジオール(C)として分子量約 2000 のポリカーボネートジオール(東亜合成化学工業(株)製:エチレンカーボネートと 1,6-ヘキサンジオールの反応物) 約 80.3 重量部を攪拌下で徐々に加え約 1 時間攪拌して反応させた後、ジラウリル酸ジブチルスズを約 200 ppm 加え更に、水酸基を有する(メタ)アクリレート(A)として2-ヒドロキシエチルメタクリレート約 4.9 重量部を攪拌下でかつ反応温度を 70℃に維持しながら徐々に加え、約 2 時間反応させた後、ポリオール(D)としてトリメチロールプロパンを約 1.7 重量部を攪拌下でかつ反応温度を 70℃に維持しながら徐々に加えて反応させ、赤外吸収スペクトルで反応液を分析して、基-NCOの特性吸収(2250 $\text{cm}^{-1}$ 付近)が消

もう片方の被着材に第 1 表に示す No. 1~No. 6 の光硬化型嫌気性接着剤組成物を塗布し、双方を張り合わせ、空気を遮断することによって、嫌気硬化接着をさせ、JIS K-6850 に準じて引っ張りせん断接着強さを、JIS K-6856 に準じて衝撃接着強さを、また JIS K-6854 に準じて T 型剝離接着強さを測定した。嫌気硬化接着発生時間は室温下で 3 日間とした。

また、光硬化性能はガラス板上に第 1 表に示す No. 1~No. 6 の光硬化型嫌気性接着剤組成物を膜厚約 50 $\mu$ で塗布して紫外光を照射し、表面タックがなくなる迄の時間を測定した。

光硬化性能、および嫌気硬化性能の調査結果を第 2 表に示す。

第 1 表

成分 (重量部)		光硬化型機気性接着剤組成物 No					
		1	2	3	4	5	6
P C D U P	実施例 1	45	35	25	0	0	0
	実施例 2	0	0	0	45	35	25
2-ヒドロキシプロピル メタクリレート		0	16	37.5	0	16	37.5
メチルメタクリレート		55	49	37.5	55	49	37.5
3-クロロ-2-アジッド ホスホオキシプロピル メタクリレート		2	2	2	2	2	2
クメンハイドロ パーオキシド		1	1	1	1	1	1
1,2,3,4-テトラ ハイドロキノリン		1	1	1	1	1	1
サッカリン		1	1	1	1	1	1
2-ヒドロキシ-2-メチル プロピオフェノン		3	3	3	3	3	3

但し、PCDUPとは、ポリカーボネートジオール酸性ウレタンプレポリマーを意味する。

本発明に係る組成物はこれを光硬化型機気性接着剤組成物として金属部品などの接着、密封シール、ゆるみ止め、及び嵌合部の固定等に使用した場合、高い衝撃接着強さ、及び剥離接着強さを発現するという優れたものであり、又光硬化速度が速いため、光硬化工程のスピードの向上も達成できるという優れたものであり、従来のものと比較して接着強度の信頼性、及び生産性の面で著しく改善された光硬化型機気性接着剤組成物である。

特許出願人 東亜合成化学工業株式会社

代理人 宇佐見 忠 男



第 2 表

接 着 特 性	光硬化型機気性接着剤組成物 No					
	1	2	3	4	5	6
引っ張りせん断 接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	206	240	254	208	221	247
衝撃接着強さ (kgf.cm/cm <sup>2</sup> )	30	23	31	28	35	35
T型試験 接着強さ (kgf/25mm)	10	8	10	11	10	13
光硬化速度 (タックフリータイム) (秒)	20	20	20	15	15	20

光硬化条件：

(使用した紫外線照射装置)；

ウシオ電気(株)製〈システム型式：UVC-1833/TN4A-2DI〉

(高圧水銀灯)；半集光型、ランプ出力=80W/cm

(照度 [365nm])；140mw/cm<sup>2</sup>

(発明の効果)